

JP 10-226719

AN 1998:555742 CAPLUS  
 DN 129:203408  
 TI Manufacture of urethane polymer emulsions with excellent drying characteristics and storage stability  
 IN Makino, Kozo  
 PA Sekisui Chemical Co., Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C08G018-10  
 ICS C08G018-65; C08L075-04; C09D175-04  
 CC 35-4 (Chemistry of Synthetic High Polymers)  
 FAN. CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 10226719	A2	19980825	JP 1997-30220	19970214
PRAI	JP 1997-30220		19970214		

AB Title emulsions are manufd. by dispersing of self-dispersible urethane prepolymers substituted with NCO and with COOH and/or SO3H in H2O and putting in the chain extension with adding amine chain extenders to the dispersions in 2-10 sep. portions. Thus, 495 parts H2O was added to a mixt. contg. a NCO (6.6%) - and COOH (30.3 mmol/100 g) - contg. urethane prepolymer [prepd. from Placel L212AL (polycaprolactone polyol; OH value 90) 100, 2,2-dimethylolbutanoic acid 7.4, Vestan TIPDI (3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl isocyanate) 57.9 parts], 5.1 parts Et3N, and 110.2 parts MEK at 23.degree. and a mixt. of 28.7 parts diethylene glycol bis(3-aminopropyl) ether and 28.7 parts H2O was added in 4 sepd. portions in the mixt. Then, the compn. was stirred for 1 h to obtain an urethane polymer (wt.-av. mol. wt. 46 .times. 104) emulsion (solid contents 30.2%, viscosity 40 cP) contg. no visual agglomerates.

ST **polyurethane** emulsion manuf amine chain extender; self dispersible **polyurethane** prepolymer; polyurea **polyurethane** emulsion; carboxy sulfonate substituted **polyurethane** prepolymer emulsion; diethylene glycol bisaminopropyl ether chain extender; caprolactone dimethylolbutanoic acid **polyurethane** prepolymer; isophorone **diisocyanate** copolymer **polyurethane** prepolymer; dryability storage stability **polyurethane** emulsion

IT Emulsions  
 (manuf. of **polyurethane** emulsions using amine chain extenders)

IT **Polyurethanes**, preparation  
 RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (polyester-polyurea-; manuf. of **polyurethane** emulsions using amine chain extenders)

IT 4098-71-9DP, Isophorone **diisocyanate**, polymer with polycaprolactone diol, dimethylbutanoic acid, and diamines  
 RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (Vestanate IPDI; manuf. of **polyurethane** emulsions using amine chain extenders)

IT 107-15-3DP, Ethylenediamine, polymer with polycaprolactone diol, dimethylbutanoic acid, and isophorone **diisocyanate**  
 4246-51-9DP, polymer with polycaprolactone diol, dimethylbutanoic acid, and isophorone **diisocyanate** (10097-02-6DP) polymer with polycaprolactone diol, isophorone **diisocyanate**, and

chain-ext

bis(aminopropyl) diethylene glycol ether 24980-41-4DP,  
Poly(caprolactone), diols, polymer with dimethylbutanoic acid, isophorone  
**diisocyanate**, and bis(aminopropyl) diethylene glycol ether  
25248-42-4DP, Poly(caprolactone), sru, diols, polymer with  
dimethylbutanoic acid, isophorone **diisocyanate**, and  
bis(aminopropyl) diethylene glycol ether  
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material  
use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
(manuf. of **polyurethane** emulsions using amine chain  
extenders)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-226719

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月25日

(51) IntCl<sup>\*</sup>

識別記号

F I

C 0 8 G 18/10

C 0 8 G 18/10

18/65

18/65

B

C 0 8 L 75/04

C 0 8 L 75/04

C 0 9 D 175/04

C 0 9 D 175/04

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平9-30220

(22) 出願日

平成9年(1997) 2月14日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 牧野 耕三

京都市南区上鳥羽上臈子町2-2 積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 ウレタンエマルジョンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 鎖延長反応が、迅速で、安定的に実施でき、なおかつ、従来同様の製造設備で製造が可能なウレタンエマルジョンの製造方法を提供する。

【解決手段】 カルボキシル基及び／またはスルホン酸基、ならびにイソシアネート基を有する自己分散性ウレタンプレポリマーを、水中に分散させた後、アミン系化合物を鎖延長剤に用いて鎖延長し、ウレタンエマルジョンを製造する方法において、鎖延長剤を2～10回に分割して、投入する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシル基及び／またはスルホン酸基、ならびにイソシアネート基を有する自己分散性ウレタンプレポリマーを、水中に分散させた後、アミン系化合物を鎖延長剤に用いて鎖延長し、ウレタンエマルジョンを製造する方法において、鎖延長剤を2〜10回に分割して、投入することを特徴とするウレタンエマルジョンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、乾燥性、塗工性及び貯蔵安定性に優れたウレタンエマルジョンの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】自己分散性のウレタンエマルジョンは、塗料、接着剤、粘着剤またはコーティング剤等に広く用いられている。この種のウレタンエマルジョンの製造方法の一例が、特開平1-135815号公報に開示されている。この製造方法は、過剰のポリイソシアネート化合物と、ポリオール化合物とから合成されたウレタンプレポリマーを水中に分散させてウレタンプレポリマーエマルジョンを調製し、しかる後ウレタンプレポリマー中の残存イソシアネート基と反応し得る鎖延長剤をウレタンプレポリマーエマルジョン中に投入し、分散させることにより、ウレタンプレポリマーの鎖を延長して高分子量化するウレタンエマルジョンの製造方法である。

【0003】しかしながら、このウレタンエマルジョンの製造方法は、鎖延長剤としてジアミン化合物を使用すると、鎖延長反応が一気に進行するため、エマルジョンの粘度が著しく上昇し、安定的にエマルジョンが得られないという問題があった。

【0004】鎖延長剤に、水やジオール類も用いられるが、この場合、反応性が乏しく、鎖延長に長時間を要するため、効率が悪く、又良好な再現性を得るのが困難であった。

【0005】上記の問題点を解決する技術として、特開平4-8713号公報には、ウレタンプレポリマーとジアミン化合物との鎖延長反応を、超音波振動下で実施させ、小粒径のウレタンエマルジョンを得る製造方法が開示されている。

【0006】しかしながら、このウレタンエマルジョンの製造方法は、超音波発生装置が必要であり、製造設備が高価なものになってしまうという問題があった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、鎖延長反応が、迅速で、安定的に実施でき、なおかつ、従来同様の製造設備で製造が可能なウレタンエマルジョンの製造方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のウレタンエマル

ジョンの製造方法は、親水性有機溶剤の存在下にカルボキシル基及び／またはスルホン酸基、ならびにイソシアネート基を有する自己分散性ウレタンプレポリマーを、水中に分散させた後、アミン系化合物を鎖延長剤に用いて鎖延長し、ウレタンエマルジョンを得る方法において、鎖延長剤を2〜10回に分割して、投入することを特徴とする。

【0009】以下、本発明の詳細を説明する。本発明に係るウレタンエマルジョンの製造方法では、まず、ウレタンプレポリマーを水中に分散させる。このウレタンプレポリマーとしては、カルボキシル基及び／またはスルホン酸基を有し、イソシアネート基と反応し得る活性水素を含む官能基を2個以上有する化合物(A)と、ポリイソシアネート化合物(B)と、イソシアネート基と反応可能な活性水素を2個以上有する化合物(C)とを反応させることにより得ることができる。

【0010】上記化合物(A)としては、特に限定されるものではなく、例えば、分子内にカルボキシル基及び／またはスルホン酸基を有するポリヒドロキシ化合物を好適に用いることができ、より具体的には、例えば、2, 2-ジメチロール乳酸、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸、3, 4-ジアミノブタンスルホン酸、3, 6-ジアミノ-2-トルエンスルホン酸等を挙げることができる。

【0011】上記化合物(A)によりウレタンプレポリマー中に導入されるカルボキシル基及び／またはスルホン酸基の量は、ウレタンプレポリマー固形分100gあたり5ミリモル以上であることが好ましい。5ミリモル未満の場合には、ウレタンプレポリマーを水中に分散させることが困難になることがあり、最終的に得られるウレタンエマルジョンの接着性等の物性が劣る。

【0012】上記化合物(B)としては、特に限定されるものではなく、例えば、通常のウレタン樹脂の製造に用いられている有機ポリイソシアネートを好適に用いることができる。上記有機ポリイソシアネートは、脂肪族系または芳香族系のいずれであってもよい。具体的には、脂肪族ジイソシアネート類として、例えば、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、メチルシクロヘキシル-2, 4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキシル-2, 6-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネート)メチルシクロヘキサン、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トランスシクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、リジンジイソシアネート等を挙げることができる。また、芳香族ジイソシアネート

類として、2, 4-トルイレンジイソシアネート、2, 6-トルイレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネートジフェニルメチルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジベンジルジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート等を挙げることができる。さらに、リジンエステルトリイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、1, 6, 1, 1-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4, 4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスクロヘプタントリイソシアネート等のトリイソシアネート類等も用いることができる。上記有機ポリイソシアネートは、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0013】上記化合物(C)は、得られるウレタンエマルジョンの使用目的や用途に合わせて選択することができ、それによって、得られるウレタンプレポリマーの硬さや接着性等の物性を任意に設計することができる。このような化合物(C)については特に限定されるものではなく、例えば、ポリオールやポリアミン類を好適に用いることができる。反応制御を容易に行い得るため、ポリオール類がより好ましい。具体的には、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテルポリオールを挙げることができる。

【0014】また、上記化合物(C)としては、ジカルボン酸とグリコール類とからなるポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、テトラメチレンエーテルグリコール、ポリブタジエンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリチオエーテルポリオール類等を用いることもできる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0015】なお、上記ジカルボン酸としては、アジピン酸、セバシン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸等を例示することができ、上記グリコール類としては、エチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等を例示することができる。

【0016】上記化合物(C)の重量平均分子量は500~30000であることが好ましく、より好ましくは800~10000である。分子量が500未満であると、得られるウレタンエマルジョンから形成される乾燥被膜が硬くなりすぎ、分子量が30000を超えると、水分散前のウレタンプレポリマーの粘度が高くなりす

ぎ、水分散時の分散操作が困難となる。

【0017】また、化合物(C)としては、上述した各種化合物の1種または2種以上に、さらに必要に応じて、イソシアネート基と反応し得る活性水素を含む官能基を2個以上有し、かつ分子量が500未満の化合物、例えば、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等を混合して用いてもよい。

【0018】上記化合物(A)、(B)及び(C)により、ウレタンプレポリマーを得る方法については特に限定されるものではなく、例えば、バルク重合や溶液重合を用いることができる。もっとも、反応の制御が容易であるため、溶液重合が好ましい。

【0019】上記溶液重合の際に用いられる溶剤としては、イソシアネート基に対して不活性であり、かつ脱溶剤時に効率的に系外に除去し得る、沸点100℃以下の親水性溶剤が好ましい。このような親水性溶剤については、特に限定されるものではなく、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル等を挙げることができる。

【0020】上記重合に際しての温度は、50~150℃の範囲が好ましい。50℃未満の場合には、重合反応速度が低下し、150℃を超えると重合反応中にゲル化を起こし易くなる。

【0021】上記重合方法で得られるウレタンプレポリマーは、残存イソシアネート基を有するものであり、下記の式で表される当量比が、1.1~2.0であることが好ましい。

当量比 = [化合物(B)中のイソシアネート当量] / [化合物(A)及び(C)中の活性水素当量]

【0022】上記当量比が1.1未満の場合には、得られるウレタンプレポリマーの分子量が高くなり、水への分散性が低下し、2.0を超えると、得られるウレタンプレポリマーが低分子量となる。

【0023】上記ウレタンプレポリマーは、JIS K 1603-1985の5.3に準拠して測定される残存イソシアネート基の含有率が、ウレタンプレポリマーの固形分に対して、2.0~12重量%の範囲のものであることが好ましい。2.0重量%未満の場合には、上記ウレタンプレポリマーの分子量が高くなり、水への分散性が低下し、12重量%を超えると、残存イソシアネート基による鎖延長反応が激しくなり、凝集・固化を起こし易くなる。

【0024】更に、ウレタンプレポリマーの合成時に、反応を促進するために、錫系、アミン系等の触媒を併用しても良い。但し、後から実施する鎖延長反応の触媒としても作用する物質については、その使用量は最小限度にとどめることが好ましい。

【0025】本発明は、上記ウレタンプレポリマー中の残存イソシアネート基の含有率が、5~12重量%と多

く、鎖延長反応が激しい上記ウレタンプレポリマーを使用して、ウレタンエマルジョンを得る場合に特に効果的である。鎖延長剤を分割して投入するため、鎖延長反応が一気に進行せず、従来では、アミン系化合物を鎖延長剤に使用することが困難であったウレタンプレポリマーを使用しても、安定的にウレタンエマルジョンを得ることが可能である。

【0026】本発明の製造方法では、上記ウレタンプレポリマーに改質剤を混合させてから水中に分散させてもよい。その場合には、得られるウレタンエマルジョンの粒子内に上記改質剤を含有させることができ、それによって特性を向上させることができる。改質剤の添加量については、改質剤を含めた被分散物全体の固形分あたりで算出される残存イソシアネート基を基準として処理する。

【0027】上記改質剤としては特に限定されるものではなく、例えば、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジン、重合ロジン、水添ロジン、不均化ロジンエステル、ロジン変成フェノール樹脂等のロジン系樹脂；テルベン樹脂、フェノール樹脂、テルベンフェノール樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、クマロン樹脂、スチレン樹脂等の粘着付与樹脂；スチレン樹脂、(メタ)アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、ウレタン樹脂、アクリロニトリル樹脂等の熱可塑性樹脂；NBR、クロロブレン、アクリルゴム、ウレタンゴム等のゴム類；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、低分子量ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス等のワックス；ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、燐系等の酸化防止剤や紫外線吸収剤；ジオクチルフォスフェート、ジヘキシルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等のフタル酸系可塑剤；トリオクチルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート等の燐系可塑剤；ベンゾフェート系可塑剤；無機充填剤；染料；顔料等が挙げられる。

【0028】本発明においては、上記ウレタンプレポリマーが水中に分散された時点において、上記ウレタンプレポリマー100gあたりに含有されるカルボキシル基及び/またはスルホン酸基のうち5~15ミリモルが中和されることが必要であり、好ましくは、7~13ミリモルである。5ミリモル未満の場合には、ウレタンプレポリマーの分散性が低くなりすぎエマルジョン粒子の平均粒子径が大きくなり、15ミリモルを超えると、微小な粒子となりすぎて粘度が高くなり、固形分濃度の高いウレタンエマルジョンを得ることができなくなる。

【0029】ただし、上記ウレタンプレポリマーが水中に完全に分散し、適切な粒子径の粒子となった後には、得られるウレタンエマルジョンの安定性を高めるためにカルボキシル基及び/またはスルホン酸基をさらに中和

してもよい。

【0030】上記中和の方法については特に限定されるものではない。例えば、ウレタンプレポリマー中に中和剤を添加することにより行うことができる。中和剤の添加により、ウレタンプレポリマー中のカルボキシル基及び/またはスルホン酸基、並びに、所望により添加される上記改質剤中の親水性基が中和され、水中でのイオン化が容易となり、分散状態が安定化される。中和剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン等を用いることができる。

【0031】上記中和は、ウレタンプレポリマー中に含有されている上記カルボキシル基及び/またはスルホン酸基等の親水性基の全てに対して行ってもよく、一部にのみ行ってもよい。また、上記中和剤は、ウレタンプレポリマーを水中に分散する前にウレタンプレポリマー中に直接添加しておいてもよく、あるいは分散される水に中和剤を添加してもよい。

【0032】また、上記ウレタンプレポリマーからなる被分散物全体の粘度は、高くなりすぎると、水に対する分散性が悪くなる。従って、被分散物全体の粘度は、23℃において、10000cps以下、より好ましくは、5000cps以下、さらに好ましくは2000cps以下である。

【0033】また、上記ウレタンプレポリマーからなる被分散物の粘度を低減させる目的で、加温あるいは加熱しても良い。ただし、後から実施する鎖延長反応の反応速度も上昇するので、最小限度にとどめるのが好ましい。この場合、ウレタンプレポリマーを分散させる水もウレタンプレポリマーに近い温度に設定して、急激な温度変化を避けるのが好ましい。

【0034】また、水への良好な分散性を得るために、親水性有機溶剤を使用してもよい。この場合、親水性有機溶剤が多くなりすぎると、脱溶剤工程において多量のエネルギーを必要とし、経済性が低下する。加えて、ウレタン水性分散体の粒子径が小さくなりすぎ、粘度が上昇する。逆に、親水性有機溶剤の量が少なすぎると、水中に溶解する親水性有機溶剤量が不足し、平均粒子径の小さなエマルジョン粒子を得ることが困難となる。

【0035】上記ウレタンプレポリマーが水中に分散された時点において、上記親水性有機溶剤量は上記分散させる水の量の100重量%以下が好ましく、より好ましくは、40~90重量%である。100重量%を超えると、脱溶剤工程において多量のエネルギーが必要となり経済性に劣る。

【0036】上記親水性有機溶剤としては、イソシアネート基に対して不活性であり、かつ沸点が100℃以下であり、脱溶剤時に効率的に系の外部に取り除くことができるものが好ましく、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル等の上記溶

液重合の際に用い得る親水性有機溶剤を挙げることが出来る。親水性有機溶剤は、被分散物の粘度調整のために用いてもよい。上記親水性有機溶剤は、被分散物中に混合して用いられてもよく、被分散物を水中に分散させる前から水中に溶解させておいてもよい。

【0037】上記親水性有機溶剤としては、ウレタンプレポリマーの分散性を高め、ウレタンエマルジョンの物性を高めるために沸点が100℃以上のメチルイソブチルケトン等の親水性有機溶剤を用いてもよい。また、トルエルやヘキサン等の疎水性有機溶剤を併用してもよいが、この場合には、疎水性有機溶剤の使用量は最小限にとどめることが望ましい。

【0038】本発明においては、乾燥性の良好なウレタンエマルジョンを得るために、上記ウレタンプレポリマーが水に分散された時点において、上記被分散物の固形分量は、分散させる水の量の40～185重量%とされることが好ましく、より好ましくは、65～170重量%である。40重量%未満では、分散後に鎖延長反応及び、脱溶剤を実施して得られるウレタンエマルジョンの固形分量が低くなり、後述の脱水濃縮操作が必要となり、経済性が低下する。185重量%を超えると、脱溶剤時に凝集物が大量に発生し、製造が困難となる。

【0039】本発明は、上記被分散物の固形分量が、上記分散させる水の量の40～185重量%と多く、鎖延長反応が激しい条件で、ウレタンエマルジョンを得る場合に、特に効果を発揮する。即ち、鎖延長剤を分割して投入するため、鎖延長反応が一気に進行せず、従来では、アミン系化合物を鎖延長剤に使用するのが困難であった高固形分の分散物で操作しても、安定にウレタンエマルジョンを得ることが可能となった。

【0040】上記ウレタンプレポリマーを水中に分散する方法についても特に限定はされず、従来より公知の方法により行うことができる。例えば、ホモミキサー、ディスパー等の高速分散機によって機械的な剪断力を付与しつつ、ウレタンプレポリマーを含む有機相に水を添加しながら分散させる方法、水相中にウレタンプレポリマーを含む有機相を添加する方法等を採用することができる。

【0041】上記ウレタンプレポリマーを水中に分散させる際には、バッチ式で行ってもよく、ロータ・ステータ式、ラインミル式、スタティックミキサー式、振動式、超音波式、高圧式等の連続式で行ってもよい。また、バッチ式あるいは連続式の分散方法の何れにおいても、2種以上の設備を接続して分散を行ってもよい。また、分散装置としては、被分散物を水中に分散するための分散部を1個有するものであってもよく、2個以上有するものであってもよい。

【0042】本発明では、上記ウレタンプレポリマー中の残存イソシアネート基を、該ウレタンプレポリマーを水中に分散させた後、鎖延長剤(E)との反応により、

さらに高分子量化を図るものである。

【0043】上記鎖延長剤(E)としては、ウレタンプレポリマー中の残存イソシアネート基と反応し得る活性水素を含む官能基を2個以上有するアミン系化合物が用いられるが、より具体的には、2個以上のアミノ基を有する脂肪族、脂環式ポリアミン化合物、2個以上のアミノ基を有する芳香族ポリアミン化合物及び水からなる群から選択した少なくとも1種が用いられる。

【0044】より具体的には、上記脂肪族ポリアミン化合物としては、エチレンジアミン、ヒドラジン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、ジエチレントリアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、ビス(3-アミノプロピル)ジエチレングリコールエーテル等が挙げられ、上記脂環式ポリアミン化合物としては、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-シクロヘキサジジン、3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、シス-2, 6-ジメチルピペラジン、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、イソホロンジジン、4, 4'-シクロヘキシルメタンジジン、トリエチレントトラミン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン等を挙げることができる。

【0045】また、上記芳香族ポリアミン化合物としては、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、m-キシリレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、1, 5-ナフチレンジアミン、トルエン-2, 4-ジアミン、トルエン-2, 6-ジアミン、o-トリジン等を挙げることができる。上記鎖延長剤(E)は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0046】本発明の製造方法では、得られるウレタンエマルジョンの物性をさらに高めるために、上記鎖延長剤(E)として、上記アミン系化合物とともに、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ポリエチレングリコール等のポリアルキレングリコール等のように、ウレタンプレポリマー中の残存イソシアネート基と反応し得る活性水素を含む官能基を2個以上有する他の化合物を併用することができるが、その使用量は最小限に留めることが望ましい。

【0047】ところで、分散水もアミン系化合物と比較すると極めて低い反応性であるが、ウレタンプレポリマーと、鎖延長反応をする。本発明においては、上記鎖延長剤(E)として、アミン系化合物を分割して投入するため、水とウレタンプレポリマーの鎖延長反応を考慮する必要がある。従って投入するアミン系化合物の量は、ウレタンプレポリマー中の残存イソシアネート基の0.

8~0.95モル等量分であることが好ましい。

【0048】ただし、上記ウレタンプレポリマーに上記改質剤を混合させてから水中に分散させる場合で、上記改質剤がウレタンプレポリマーと反応性の官能基を有する場合はこの限りでなく、被分散物全体での、鎖延長反応の拠点としての有効な残存イソシアネート基に対して、アミン系化合物の量が0.8~0.95モル等量分であることが好ましい。0.8モル等量以下では水との鎖延長反応が多くなり、反応が遅く効率が悪い。0.95モル等量以上では、最終的に得られるウレタンプレポリマーの分子量が低くなり、乾燥皮膜の物性に劣る。

【0049】本発明においては、上記鎖延長剤(E)をウレタンプレポリマーが水中に均一に分散した後、2回以上に分割して投入する。2回以上に分割せずに一括して投入すると、エマルジョンの粘度が急激に上昇して攪拌が困難になったり、あるいは、凝集物が発生して安定にエマルジョンを得るのが困難である。

【0050】また、こうした事態を回避するため、長時間かけて鎖延長剤を連続して投入する場合と比べて、投入に必要な時間は短く、水との鎖延長反応が抑えられるので、最終的に得られるウレタンポリマーの分子量は、高く維持できる。

【0051】上記鎖延長剤(E)を分割して投入することにより、上記鎖延長剤(E)の投入に伴うエマルジョンの粘度上昇は低く抑えられる。また、それぞれの上記鎖延長剤(E)の投入後、一定時間が経つと、再び粘度は低下するので、次の鎖延長剤(E)を投入しても、あらかじめ粘度が低く抑えられているため、極端に粘度が上昇して、攪拌が困難になったり、凝集物が発生することがない。従って、安定にウレタンエマルジョンを得ることが可能である。

【0052】上記鎖延長剤(E)を分割して投入する回数は2~10回に制限され、好ましくは2~5回である。10回を超えて投入するのは、鎖延長剤(E)全部を投入するまでに、長時間を要するため、良好な再現性を得るのが困難となる。

【0053】1回の鎖延長剤(E)の投入に要する時間は、1秒~2分が好ましく、より好ましくは1秒~60秒である。2分を超えて投入すると、投入の最中に激しく鎖延長反応が起こるため、粘度上昇も著しくなる。なお、鎖延長剤を非常に少量ずつ30分以上の長時間をかけて、投入するのは、鎖延長反応をマイルドに実施できるが、分散媒である水との鎖延長反応も同時に起きるため、良好な再現性を得るのが困難となる。

【0054】また、それぞれの鎖延長剤(E)の投入間隔は、2分~5分が好ましい。2分未満だと、前に投入した鎖延長剤(E)の反応がまだ激しく、粘度が低下しきっておらず、粘度上昇が著しくなる。5分を超えると、プレポリマー中の残存イソシアネート基が分散媒である水と鎖延長反応をするため、良好な再現性を得るの

が困難となる。

【0055】また、それぞれの鎖延長剤(E)の投入における鎖延長剤(E)の量比であるが、ウレタンプレポリマーの水中への分散後、投入する鎖延長剤(E)の総量を1としたとき、個々の投入量は0.1~0.7モル等量が好ましい。0.1モル等量以下では、分割して投入する効果が低く、また、0.7モル等量以上では鎖延長反応が激しくなりすぎる。

【0056】また、上記鎖延長剤(E)を添加する場合、イオン交換水や有機溶剤等の鎖延長剤を希釈し得る希釈剤で鎖延長剤を希釈して添加することが好ましい。ただし、この場合、脱溶剤時に除去することが困難である疎水性溶剤や、100℃以上の沸点を有する有機溶剤を希釈剤として使用するのは最小限に留めるべきである。

【0057】また、希釈する場合、鎖延長剤の濃度を30~80重量%とすることが好ましい。30重量%未満の場合には、希釈剤の量が多くなりすぎ、脱溶剤にエネルギー及び時間を必要とし、80重量%を超えると希釈した効果、すなわち、鎖延長剤を均一に分散させる効果があまり得られなくなる。

【0058】上記のようにして得られるウレタンエマルジョンは、有機溶剤を含有している場合は、さらに、加温・減圧等により上記有機溶剤を蒸留除去する脱溶剤を実施してもよい。また、加温や減圧により水を蒸留除去して濃縮してもよい。

【0059】本発明により得られるウレタンエマルジョンの固形分濃度は、30~70重量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは、40~65重量%である。30重量%未満の場合では、乾燥に必要なエネルギーや時間等が増大し、経済性が低下し、70重量%を超えると、ウレタンエマルジョンの粘度が著しく高くなり、塗工性が低下し、均一な塗工が困難となることがある。

【0060】なお、本明細書において、上記固形分濃度はJIS K6828に規定されている酢酸ビニル樹脂エマルジョン試験方法に従って測定される不揮発分に相当するものである。

【0061】上記ウレタンエマルジョンの粘度は、B型粘度計を用い、23℃において、60rpmにおける見かけ粘度で10~10000cpsであることが好ましい。より好ましくは、10~5000cpsである。10cps未満では粘度が低くなりすぎ、塗工厚みを確保することが困難となることがあり、10000cpsを超えると塗工性が悪くなり、均一な塗工が困難となる。

【0062】上記ウレタンエマルジョンの平均粒子径は、好ましくは、粒度分布の中央値(d50)で0.03~5μm、より好ましくは0.05~3μm、更に好ましくは0.1~1μmである。上記平均粒子径が0.03μm未満の場合には、粘度が高くなりすぎ、塗工性



が低下し、5 $\mu$ mを超えると、貯蔵安定性が劣化することがある。

【0063】なお、本発明においては、上記ウレタンエマルジョンに、必要に応じ、他のエマルジョン、例えば、酢酸ビニル系、アクリル系、エポキシ系、エチレン-酢酸ビニル系等のポリマー系エマルジョンや、NBRやクロロプレンに代表されるゴム系エマルジョンを配合してもよく、さらに、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジン、重合ロジン、水添ロジン、不均化ロジンエステル、ロジン変成フェノール樹脂等のロジン系樹脂；テルペン樹脂、フェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、クマロン樹脂、スチレン樹脂等の粘着付与樹脂エマルジョン；カーボンブラックや水酸化アルミニウム等の充填剤；可塑剤；顔料；増膜助剤；架橋剤等を配合してもよい。

#### 【0064】

【作用】本発明のウレタンエマルジョンの製造方法は、アミン系化合物を鎖延長剤として使用する際、2~10回に分割して投入し、1回の投入に要する時間を1秒~2分間かけ、それぞれの投入に2分~5分間の間隔を空けて、一度の投入量が鎖延長剤の総量の0.1~0.7モル等量の範囲で投入することにより、鎖延長反応が一気に進まず、マイルドに実施でき、安定的にウレタンエマルジョンを得ることができ、さらに、再現性も優れる。また、ウレタンプレポリマー中の残存イソシアネート基の0.8~0.95モル等量分の鎖延長剤を投入するので、反応が速く、効率的で、かつ、鎖延長剤が余ることなく反応するので、得られるウレタンポリマーの分子量は高く、得られる乾燥皮膜の物性が優れる。

#### 【0065】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0066】表1に示した配合量の成分を用いて、以下の操作手順により2種類のウレタンプレポリマーを合成した。環流冷却器を備えた反応器にポリカプロラクトンポリオール〔(ダイセル化学工業社製、商品名：PLACCCEL L212AL、OH価=90)、または、(ダイセル化学工業社製、商品名：PLACCCEL L

220AL、OH価=57)〕、及び、2, 2-ジメチロールブタン酸(三菱化学社製)と、溶剤としてメチルエチルケトン、または、トルエンとを入れ、90℃で均一になるまで攪拌した。

【0067】次に、溶剤の環流を確認後、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(ヒュルス社製、商品名：VESTANTIPDI)を添加して重合し、ウレタンプレポリマーを合成した。

10 【0068】(実施例1)表2に示した配合組成について、以下の操作手順によりウレタンエマルジョンを得た。所定の種類のウレタンプレポリマーに、所定量のトリエチルアミン(三菱瓦斯化学社製)及び、溶剤としてメチルエチルケトンとを添加し、均一に混合した。次に、23℃の温度で、上記ウレタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液をバッチ式ホモジナイザーを用いて攪拌し、これにイオン交換水を投入した。さらに、系に、ビス(3-アミノプロピル)ジエチレングリコールエーテル(広栄化学工業社製)の鎖延長剤水溶液を4分の1量ずつ20秒で、それぞれの投入の間隔を4分間として添加し、さらに、1時間攪拌した。その後、45℃、60mmHgの条件下で攪拌しつつ、脱溶剤及び脱水を行い、ウレタンエマルジョンを得た。

【0069】(実施例2)表2に示した配合組成について、エチレンジアミン(住友精化社製)を鎖延長剤として用い、3分の1量ずつ20秒で、それぞれの投入の間隔を4分間として添加した以外は、実施例1と同様にして、ウレタンエマルジョンを得た。

30 【0070】(比較例1、2)表2に示した配合組成について、鎖延長剤水溶液を90秒間続けて投入した以外は、実施例1と同様にしてウレタンエマルジョンを得ることを試みた。しかしながら、比較例1、2については、ウレタンプレポリマーエマルジョンが、鎖延長剤の滴下によりエマルジョンの粘度が著しく上昇し、繊維状の凝集物を多数発生したので実験を中止した。

【0071】(比較例3)表2に示した配合組成について、鎖延長剤水溶液を60分間続けて投入した以外は、実施例1と同様にしてウレタンエマルジョンを得た。

#### 【0072】

40 【表1】

13

14

配合成分 (重量部)		ウレタンポリマー	
		(A)	(B)
1)	ポリカプロラクトンポリオール (OH価=90)	100	
	ポリカプロラクトンポリオール (OH価=57)		100
2)	2, 2-ジメチロールブタン酸	7. 4	6. 7
3)	3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート	57. 9	42. 4
有機溶剤	メチルエチルケトン	41. 3	
	トルエン		37. 4
カルバキシル基量 (ミリモル/ポリマー固形分100g)		30. 3	30. 3
残存イソシアネート基含有率 (重量%)		6. 6	5. 4

【0073】

\* \* 【表2】

		ウレタン ポリマー	トリエチルアミン (重量部)	中和量 (ミリモル/100分g)	脱溶剤 メチルエチル (重量部)	分散水 イオン交換水 (重量部)	分散水の量 粉分(重量%) マトリックス(重量%)	調整液			投入方法
								溶剤	調整液	調整液	
								イオン交換水 (重量部)	ビニルグ スノジリテ ブエコル 3ロチ 1ピル アルエ	エチ アレン (重量部)	
実施例	1	(A)	5. 1	30. 3	68. 9	495	33. 4	28. 7	28. 7	—	4回分割
	2	(B)	1. 2	8. 1	62. 3	122	122	5. 8	—	5. 8	3回分割
比較例	1	(A)	5. 1	30. 3	68. 9	495	33. 4	28. 7	28. 7	—	連続投入
	2	(B)	1. 2	8. 1	62. 3	122	122	5. 8	—	5. 8	同上
	3	(B)	1. 2	8. 1	62. 3	122	122	5. 8	—	5. 8	同上

【0074】上記のようにして得た実施例及び比較例のウレタンエマルジョンにつき、下記の評価を行い、結果を表3に示した。

(1) 脱溶剤操作実施1時間後の溶剤臭の有無  
脱溶剤操作を1時間実施した時点における脱溶剤の進行程度を、溶剤臭の有無で確認した。

(2) ウレタンエマルジョンの固形分濃度  
脱溶剤操作を完了した時点におけるウレタンエマルジョンの固形分濃度、JIS K6828 酢酸ビニル樹脂エマルジョン試験方法に準拠して求めた。

(3) ウレタンエマルジョンの粘度  
B型粘度計(東京計器社製、品番: BM)を用い、23℃、60rpmの条件下で、粘度を測定した。なお、10000cps以上は計測不可能であった。

(4) ウレタンエマルジョンの粒度分布

30※得られたウレタンエマルジョンを粒度分布測定器(堀場製作所社製、レーザー回折式粒度分布測定装置、品番: HORIBA LA-910)を用い、粒度分布を測定し、その中央値(d50)を得た。

(5) ウレタンエマルジョンの安定性

得られたウレタンエマルジョンを目視により評価した。凝集物が見られないものについては、◎を付し、凝集物が見られたものについては×印を付した。

(6) ウレタンポリマーの分子量

得られたウレタンエマルジョンを乾燥し、皮膜にした後、液体クロマトグラフ(島津製作所社製、品番: LC-10A)を用いてウレタンポリマーの重量平均分子量を測定した。

【0075】

※ 【表3】

15

16

	脱溶媒作 実施 1hr後の 残溶媒 (重量%)	ウレタン エマルジョン の 固形分濃度 (重量%)	ウレタン エマルジョン の 粘度 (cps)	ウレタン エマルジョン の 粒形分布 d50 (μm)	ウレタン エマルジョン の 安定性 (目視)	ウレタン ポリマーの 重量平均分子量 (ポリスチレン 換算)
実施例1	なし	30.2	40	0.55	◎	46万
実施例2	なし	57	280	0.11	◎	54万
比較例1	鎖延長反応で粘度が著しく上昇し、安定なエマルジョン得られず					
比較例2	鎖延長反応で粘度が著しく上昇し、安定なエマルジョン得られず					
比較例3	なし	58.5	710	0.12	◎	7万

【0076】

【発明の効果】本発明のウレタンエマルジョンの製造方法は、上述した通り、

(1) 分子内に2個以上の $-NH_2$ 基及び/または $>NH$ 基を含有するアミン系化合物を鎖延長剤として使用するため、鎖延長反応が迅速で効率が良い。 \*

\* (2) 鎖延長反応が一気に進まず、マイルドに実施でき、安定にウレタンエマルジョンを得ることができる。また、再現性に優れる。

(3) 得られるウレタンポリマーは、高分子量で、乾燥皮膜の物性に優れる。